Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Japancampher.

Inaugural-Dissertation

welche

mit Genehmigung der philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der

Doctorwürde

Mittwoch, den 22. November 1882, Vorm. 11 Uhr

im Musiksaale der Universität

gegen die Herren Opponenten

Dr. **Kunisch,** Assistent am mineralog. Museum, und Drd. **Kauffmann**

öffentlich vertheidigen wird

Ernst Täuber

Assistent am thierchem. Institut.

Breslau 1882.

Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, E. G.,

Ursulinerstrasse 1.

Seinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Poleck

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Untersuchungen über die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf den gewöhnlichen Japancampher.

Der Campher ist schon seit langer Zeit Gegenstand vielfacher Untersuchungen, und gerade in jüngster Zeit ist viel darüber geforscht worden, um endlich einmal die Constitution dieser schon so lange und allgemein bekannten Kohlenstoffverbindung festzustellen; aber immer ist man noch nicht zu einem definitiven Resultate gelangt.

Es sind namentlich die Arbeiten Kachler's und Ballo's[1]) über die Oxydationsproducte des Camphers durch Salpetersäure und Chromsäure, die ich hier zu erwähnen habe, da sie die Ursache zu meinen folgenden Untersuchungen gewesen sind.

Ballo behauptet nämlich, es entstände bei Oxydation des Camphers mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in höherer Temperatur neben Essigsäure und einigen syrupartigen, nicht näher untersuchten Producten in erheblicher Quantität Adipinsäure, und gründet auf diese Beobachtung eine Theorie für die Constitution des Camphers. Kachler bestreitet entschieden die Entstehung von Adipinsäure, er

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. zu Berlin 1878 (11,1) pag. 676.
„ 1879 (12,2) pag. 1597.
„ 1881 (14,1) pag. 332.
Ann. d. Pharmacie 1871 Bd. 159 pag. 281ff.
„ 1879 Bd. 191 pag. 143ff.
„ 1879 Bd. 197 pag. 86f.

giebt an, sowohl durch Salpeter- wie auch durch Chromsäure neben einer Anzahl anderer Verbindungen wohl eine Säure von der procentischen Zusammensetzung der Adipinsäure erhalten zu haben, die aber in ihren Eigenschaften durchaus nicht mit dieser übereinstimmen soll. Kachler nennt sie Hydrooxycamphoronsäure und giebt ihr die Formel $C_9 H_{16} O_6$, die fast genau den gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ausdrückt, wie die Formel $C_6 H_{10} O_4$; was Kachler veranlasste, diese complicirtere Formel anzunehmen, will ich hier nicht erörtern, ich verweise auf die schon angeführten Arbeiten. Ueber die Constitution dieser Säure vermag Kachler bisher noch keine genaueren Angaben zu machen, doch stehen dieselben wohl von ihm zu erwarten.

Dieser Streit der beiden genannten Chemiker nun veranlasste Herrn Dr. Grosser, welcher bei der Oxydation des Corianderöls auch eine Säure von der empirischen Formel $C_6 H_{10} O_4$ erhalten hatte[1]), die Einwirkung des von ihm angewandten Oxydationsmittels, nämlich des übermangansauren Kaliums, auch einmal beim Campher untersuchen zu wollen, namentlich wohl aus dem Grunde, weil er feststellen wollte, ob die von ihm erhaltene Säure identisch wäre mit der aus Campher gebildeten, wenn diese sich in der That von Adipinsäure verschieden erweisen sollte. Herr Grosser ward jedoch an der Ausführung verhindert und übergab mir dieselbe.

Da ich nun von der vielbesprochenen Säure nur sehr wenig erhielt, auch wenn ich sehr bedeutende Mengen Campher in Arbeit nahm und unter verschiedenen Bedingungen operirte, so wandte ich in gleichem Maasse meine Aufmerksamkeit auch den übrigen Oxydationsproducten zu, und ich gebe in Folgendem die Beschreibung der von mir hierüber gemachten Untersuchungen.

---

[1]) Seine Arbeit über das ätherische Oel der Früchte von coriandrum sativum pag. 39ff.

Bevor ich die Oxydation einer grösseren Menge Camphers vollzog, stellte ich einige Versuche darüber an, unter welchen Bedingungen die Reaction am leichtesten vor sich gehe. Den Campher in Benzol zu lösen und die Lösung mit einer gesättigten wässerigen Lösung von übermangansaurem Kalium zu schütteln, erwies sich als unzweckmässig.

Etwas leichter geschah die Einwirkung einer wässerigen Lösung des Oxydationsmittels anf den in kleinere Stücke zertheilten Campher beim Kochen. Ein geringer Zusatz von Kalilauge beschleunigte den Process sehr bedeutend, wogegen eine grössere Menge Kali denselben merklich verlangsamte. Nach diesen Vorversuchen nahm ich eine grössere Quantität Campher in Arbeit. Ich habe die Oxydation dreimal unter etwas veränderten Verhältnissen vorgenommen und will hier angeben, unter welchen Bedingungen die Einwirkung am raschesten geschah, ohne dass dabei eine allzu bedeutende Menge Kohlensäure gebildet wurde. Ich brachte in einen Kolben von zwei Liter Inhalt etwas mehr als einen Liter Wasser, ein halbes Kilo Campher in Stücken von 1 bis 2 cm. Durchmesser und etwa 100 Gr. einer 20procentigen Kalilauge, erhitzte den Kolben im Wasserbade unter einem Rückflusskühler mit sehr weitem Kühlrohr ($1^1/_2$ cm. Dm.) und fügte allmählig 250 Gr. Kaliumpermanganat hinzu. Es sublimirte langsam etwas Campher in die Kühlröhre, aus der ich ihn mittelst eines Glasstabes beständig in den Kolben zurückstiess. Nach vier- bis fünfstündigem Erhitzen unter häufigem Umschütteln des Kolbeninhaltes war die Flüssigkeit vollständig entfärbt, d. h. das angewandte Kaliumpermanganat war verbraucht. Ich filtrirte jetzt die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Manganschlamm und dem unverbrauchten Campher ab und gewann den letzteren wieder, indem ich den ausgewaschenen Filterrückstand in einem flachen Gefässe schlämmte. Die grösseren, oben schwimmenden Stücke konnte ich leicht abheben, die kleineren gewann ich grösstentheils wieder, indem ich die Flüssigkeit durch ein Sieb goss. Verluste sind hierbei freilich unvermeidlich, und um so grösser, je mehr man den Campher

zerkleinert hat, weshalb es unvortheilhaft sein dürfte, ihn vor seiner Verarbeitung zu pulvern. Den wiedergewonnenen Campher behandelte ich weiter in der soeben beschriebenen Weise, indem ich die Menge des Oxydationsmittels und der zugesetzten Kalilauge in demselben Maasse verringerte, in welchem die des Camphers abgenommen hatte, bis etwa noch 100 bis 200 Gr. davon übrig waren. Eine weitere Verarbeitung schien mir nicht lohnend. Ich habe zur Oxydation von 320 Gr. Campher (500—180) $3\frac{1}{2}$ Pfd. Kaliumpermanganat und etwa 600 Gr. der 20 procentigen Kalilauge, d. h. 120 Gr. Kaliumhydroxyd verbraucht; dazu war eine Arbeitszeit von 30 Stunden nothwendig, während ich zuvor, als ich mehr Kalilauge und weniger Campher anwandte, wohl die drei- bis vierfache Zeit gebraucht habe.

Die Oxydationsfiltrate dampfte ich sämmtlich bis auf einen Liter ein und versetzte sie unter beständigem Umschütteln und bei starker Abkühlung mit der zur Sättigung des Kalis (sowohl des vom Kaliumpermanganat herrührenden, wie auch des frei angewandten) nöthigen Menge einer 20 bis 30 procentigen Schwefelsäure. Es trat dabei eine heftige Kohlensäureentwickelung ein und schied sich ein weisses Krystallpulver aus.

Die ganze, jetzt natürlich stark sauer reagirende Masse brachte ich in einen grossen Kolben und destillirte unter öfterem Zusatz von Wasser so lange, bis die übergehende Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigte, bis also alle flüchtigen Producte übergegangen waren.

Beim Erkalten des Kolbenrückstandes schied sich das oben schon erwähnte weisse Krystallpulver (ein Gemenge von Camphersäure und Kaliumsulfat, wie ich später constatirte) wieder aus.

Die Aetherausschüttelung der von diesem Krystallpulver abfiltrirten Flüssigkeit wusch ich so lange mit Wasser aus, bis sie keine Schwefelsäure mehr enthielt, destillirte den Aether ab, versetzte den syrupdicken Rückstand mit Wasser und liess ihn einige Wochen im Exsiccator zur Krystalli-

sation stehen. Dabei bildeten sich einige sehr schöne monokline Krystalle, im Uebrigen war keine Neigung zur Krystallisation zu erkennen. Inzwischen untersuchte ich die flüchtigen Oxydationsproducte.

1. Flüchtige Producte.

Dass das Gas, welches sich beim Zusatz von Schwefelsäure zur Oxydationsflüssigkeit in so grosser Menge entwickelte, wirklich **Kohlensäure** war, bewies ich noch zum Ueberflusse, indem ich es in Barytwasser einleitete, wobei ein starker Niederschlag von Baryumcarbonat fiel. Im Uebrigen hatten sich flüchtige Säuren nur in ziemlich unbedeutender Menge gebildet; denn das saure Destillat, von dem oben die Rede war, bedurfte nur weniger Gramm Kalilauge zu seiner Sättigung. Nach dem Neutralisiren dampfte ich es bis auf ein kleines Volumen ein, fügte Phosphorsäure hinzu und destillirte die flüchtigen Säuren ab, die ich nun mit nur wenig Wasser verdünnt erhielt. Das Destillat enthielt eine feste Substanz, die schon unter 20° C. zu einer öligen Flüssigkeit schmolz. Ich trennte diese Substanz von den in Wasser gelösten Säuren, indem ich bei möglichst niedriger Temperatur filtrirte, und erhielt auf dem Filter eine Masse von der Consistenz gerinnenden Baumöls, die ich bald für ein Gemenge mehrerer Säuren ansah. Die bei den verschiedenen Oxydationen erhaltenen Producte zeigten nämlich ganz verschiedene Schmelzpunkte, auch bemerkte ich beim Neutralisiren mit Ammoniak das erste Mal schöne deutliche Krystallblättchen, die dem Alkali etwas längeren Widerstand leisteten, als die flüssig gebliebene Säure; das zweite Mal zeigten sich keine Krystalle. Gleichwohl musste ich auf die Trennung der verschiedenen Säuren Verzicht leisten, da ich kaum mehr als 0,5 Gr. davon erhalten hatte. Das ölartige

Aussehen, die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, die Unlöslichkeit in Wasser, der ätherische Geruch beim Erwärmen mit Aethylalkohol uud Schwefelsäure liessen mich in dem Gemenge Fettsäuren vermuthen, was auch die Analysen so ziemlich bestätigten, wenigstens nicht widerlegten.

Ich wusch 0,2 bis 0,3 Gr. davon gut mit Wasser aus, brachte sie ins gewogene Porzellanschiffchen, trocknete über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz und verbrannte. Dabei ergaben:

0,2213 Substanz
0,1812 H_2O; diese enthalten 0,0201 H.
0,5232 CO_2; diese enthalten 0,1427 C.

Den gefundenen Zahlen entspricht ein Procentgehalt von

9,1 % H 64,5 % C 26,4 % O.

Der geringe Wasserstoffgehalt deutet wohl auf eine ungesättigte Säure hin; leidlich übereinstimmen in ihrer Zusammensetzung würde die Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2$ mit obigen Zahlen, sie enthält nämlich 9,3 % H 65,6 % C 25,1 % O.

Die Analyse des Silbersalzes zeigte mir aber ganz deutlich, dass ich es mit einem Gemenge zu thun hatte. Ich erhielt das Silbersalz durch Zusatz salpetersauren Silbers zu der mit Ammoniak neutralisirten Säure, als einen sehr voluminösen, weissen, äusserst lichtempfindlichen Niederschlag, der beim Auswaschen mit Wasser nicht unbedeutend schwand. Ich verbrannte ihn im Sauerstoffstrome und erhielt dabei folgendes Resultat:

0,1980 Substanz gaben
0,1071 H_2O_1 = 0,0119 H = 6,0 % H
0,2976 CO_2 = 0,0812 C = 41,0 % C
im Schiffchen blieben 0,0746 Ag = 37,7 % Ag
so dass der Sauerstoffgehalt beträgt 15,3 % O

Das Silbersalz der bei der zweiten Oxydation erhaltenen Säure zeigte folgende procentische Zusammensetzung:

5,9 % H 36,7 % Ag 38,8 % C 18,6 % O.

Die gefundenen Procentzahlen stimmen eben so wenig

unter einander überein, wie mit den für das Silbersalz der Teracrylsäure berechneten:

4,7 % H 35,7 % C 46,0 % Ag.

Es liegt eben **ein Gemenge mehrerer Säuren** hier vor, **von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$ oder auch $C_n H_{2n-2} O_2$ und mit einem Kohlenstoffgehalt von C_6 bis C_{10} im Molekül.** Mehr konnte ich darüber nicht feststellen. Man müsste auch sehr viel Campher in Arbeit nehmen, um einigermassen genügende Quantitäten davon zu erhalten. Ich hatte die nicht flüchtigen Säuren mehr im Auge und begnügte mich mit dem Angeführten.

Nun ging ich zur Untersuchung der im Wasser gelösten flüchtigen Säuren über. Ammoniakalische Silberlösung ward nicht reducirt, wodurch die Abwesenheit von Ameisensäure constatirt war. Hingegen gab sich durch den Geruch Essigsäure deutlich zu erkennen und auch etwas Buttersäure schien beigemengt zu sein. Die letztere war namentlich zu bemerken, als ich mit sehr viel Kalilauge gearbeitet hatte. Ich erhielt auch beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure deutlich den Geruch des Buttersäure-Aethyläthers. Um nun die Säuren zu trennen, sättigte ich sie mit Kaliumcarbonat, dampfte auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zog den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Die hierbei in Lösung gegangenen Kalisalze versetzte ich nach Verjagung des Alkohols in wässeriger Lösung mit Kupfersulfatlösung, wobei ein blaugrüner voluminöser Niederschlag entstand, der beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure deutlich den ranzigen Geruch der Buttersäure zeigte. Ich trocknete den gut ausgewaschenen (in Wasser ein wenig löslichen) Niederschlag auf Fliesspapier über Schwefelsäure, zuletzt bei mässiger Temperatur im Trockenschranke, und bestimmte seinen Kupfergehalt, indem ich eine gewogene Menge im Tiegel einäscherte, stark glühte, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salpetersäure benetzte und nach dem Verdunsten derselben abermals heftig glühte.

0,1425 Substanz ergaben
0,0465 Cu 0, diese enthalten 0,0371 Cu,

also hat das Salz einen Kupfergehalt von 26,0 %. Das reine buttersaure Kupfer enthält allerdings 26,7 % Cu, doch ist das geringe Minus von 0,7 % leicht daraus erklärlich, dass in dem Wasser noch Spuren der höheren Säuren gelöst gewesen sind, die den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ein wenig vermehrt haben. Ich setzte jetzt die Säure aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit und stellte das Baryumsalz dar, indem ich sie mit Barytwasser übersättigte, den Ueberschuss desselben mit Kohlensäure ausfüllte, abfiltrirte und das Filtrat bis auf ein kleines Volumen eindampfte. Nach längerem Stehen im Schwefelsäureexsiccator krystallisirte das Salz in perlmutterglänzenden Blättchen. Ich trocknete dieselben bei 105° C. und verbrannte sie im Sauerstoffstrome.

0,2333 Substanz gaben
0,0955 H_2O, diese enthalten 0,0106 H
0,2302 freie CO_2, „ 0,0628 C

im Schiffchen blieben 0,1459 Ba CO_3,
diese enthalten 0,0089 C und 0,1014 Ba.

0,2333 Substanz enthielten also

0,0106 = 4,6 % H
0,0628 + 0,0089 = 0,0717 = 30,7 % C
0,1014 = 43,4 % Ba
somit 21,3 % O.

Von der zweiten, in derselben Weise ausgeführten Analyse theile ich nur die Resultate mit. Ich erhielt folgende Procentgehalte:

4,9 % H 30,5 % C 43,5 % Ba 21,1 % O.

Eine besondere Baryumbestimmung führte ich auch noch aus, indem ich eine getrocknete Menge im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergoss, die Schwefelsäure im Luftbade verjagte, den aus Baryumsulfat und Kohle bestehenden Rückstand glühte, noch einmal in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelte und wieder glühte.

0,1832 Substanz gaben hierbei 0,1362 Ba SO_4, diese enthalten 0,0800 Ba = 43,6 % der Substanz.

Ich habe somit

	gefunden			Berechnet auf
	I.	II.	III.	$(C_4 H_7 O_2)_2$ Ba
H	4,6 %	4,9		4,5 %
C	30,7 %	30,5		30,9 %
Ba	43,4 %	43,5	43,6	44,0 %
O	21,3 %	21,1		20,6 %

Auch hier deutet der etwas zu niedrige Baryumgehalt auf eine geringe Verunreinigung durch höhere Fettsäuren hin; nichtsdestoweniger ist an der Gegenwart von **Buttersäure** wohl nicht mehr zu zweifeln.

Den quantitativen Nachweis konnte ich übrigens nur das erste Mal führen, als ich sehr viel Kalilauge angewandt hatte, während ich das zweite Mal nur aus dem Geruch der durch Schwefelsäure aus dem Kupfersalze ausgeschiedenen Säure ihre Gegenwart erkannte. Ich erkläre mir diesen Umstand so, dass sich die Buttersäure erst aus der Camphersäure durch Einwirkung freien Kalis bildet, da beim Schmelzen von Camphersäure mit viel Kaliumhydroxyd ebenfalls hauptsächlich Buttersäure entsteht.[1])

Aus dem Filtrate von dem buttersauren Kupfer suchte ich nun die Essigsäure rein darzustellen, indem ich die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit destillirte. Um sie gänzlich frei von Verunreinigungen zu erhalten, setzte ich eine zur völligen Sättigung nicht ganz ausreichende Menge Kalilauge hinzu und destillirte nochmals. Ich bezweckte hiermit die Entfernung etwa noch beigemengter höherer Säuren (Propionsäure und kleine Mengen Buttersäure, da buttersaures Kupfer, wie schon erwähnt, eben nicht unlöslich ist), die überdestilliren mussten, während reines, essigsaures Kalium zurückblieb. Aus diesem gewann ich durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz als weisse Krystallnädelchen. Eine Silberbestimmung durch Verbrennen im Porzellantiegel gab mir folgendes Resultat:

---

[1]) Ann. Chem. B. 129 (1868) S. 205.

0,1476 Substanz enthielten 0,0958 Ag., in Procenten 64,9; berechnet 64,67, womit die Bildung von **Essigsäure** auch nachgewiesen ist.

Ob Propionsäure ebenfalls entstanden ist, habe ich nicht feststellen können.

2. Nicht flüchtige Producte.

Dass bei der Oxydation des Camphers sich auch Oxalsäure gebildet hatte, war gewiss mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, und diese musste als eine in Aether unlösliche Säure natürlich noch in der sauren Oxydationsflüssigkeit nach ihrer Ausschüttelung mit Aether enthalten sein. Ich fällte deshalb aus einem Theile derselben die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus, filtrirte ab und erhitzte das Filtrat mit einer Lösung von Natriumacetat, wobei ein weisser krystallinischer Niederschlag fiel, der sich in Salzsäure mit grösster Leichtigkeit wieder auflöste. Ich bestimmte den Baryumgehalt einer bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Portion durch heftiges Glühen im Tiegel, Befeuchten mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon und nochmaliges (jetzt gelindes) Glühen.

0,6093 Substanz gaben 0,5310 Ba CO_3, enthielten also 0,3693 = 60,6 % Ba.

Der für C_2 Ba O_4 berechnete Gehalt an Baryum beträgt 60,9 %.

Ich stellte noch das Silbersalz von der Säure dar, indem ich das Baryumsalz mit einer zur völligen Umsetzung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure kochte, abfiltrirte, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirte und mit Silberlösung fällte. Der entstandene weisse Niederschlag zeigte nach dem Trocknen die Eigenschaft des oxalsauren Silbers, schon bei schwachem Erhitzen zu explodiren. Eine Analyse des Silbersalzes schien mir hiernach überflüssig. Es war also **Oxalsäure** entstanden und zwar in sehr erheblicher Quantität.

Jetzt ging ich an die Reindarstellung der Säure, die beim Zusatz von Schwefelsäure zur Oxydationsflüssigkeit mit Kaliumsulfat gemengt niedergefallen war, indem ich den Niederschlag mit starkem Weingeist vollständig auszog. Von dem Extract destillirte ich den Alkohol ab und erhielt beim Erkalten des Rückstandes hübsche Krystalle, welche einen Schmelzpunkt von 184° C. besassen. Zum Zweck der Analyse krystallisirte ich einen Theil nochmals um, trocknete und verbrannte ihn.

Analyse 1. 0,1832 Substanz gaben

0,1354 H_2O, diese enthalten 0,0150 H = 8,2 % H
0,4011 CO_2 „ 0,1094 C = 59,7 % C,
also bleiben für Sauerstoff 32,1 %.

Analyse 2. 0,1471 Substanz gaben

0,1062 H_2O, diese enthalten 0,0118 H = 8,0 % H
0,3230 CO_2 „ 0,0880 C = 59,8 % C
also bleiben für Sauerstoff 32,2 %

Ich habe also

	gefunden		berechnet für
	1	2	$C_{10}H_{16}O_4$
H.	8,2 %	8,0 %	8,0 %
C.	59,7 %	59,8 %	60,0 %
O.	32,1 %	32,2 %	32,0 %

Damit ist die Identität der Krystalle mit **Campher-säure** bewiesen.

Neben dieser erhielt ich bei der ersten und zweiten Oxydation nur sehr wenig von einer in Wasser unlöslichen harzigen Substanz; ich hielt sie nur für eine besondere Modification der Camphersäure und achtete ihrer nicht besonders, da ihre Menge sehr gering war. Als ich aber das dritte Mal fast ausschliesslich diese harzige zähe Masse neben wenig Camphersäure bekam, untersuchte ich dieselbe genauer. Die Reaction ihrer alkoholischen Lösung war deutlich sauer. Mit Silberlösung gab das durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung auf dem Wasserbade erhaltene Ammonsalz einen schwammigen, weissen, lichtempfindlichen Nieder-

schlag, der in Wasser sich nicht gerade schwer wieder löste. Ich trocknete ihn, wie alle Silbersalze organischer Säuren über Schwefelsäure, zuletzt einige Stunden bei niedriger Temperatur (50° C) im Trockenschranke, wobei er nur wenig seine weisse Farbe änderte, und verbrannte einen Theil.

Analyse 1. 0,2480 Substanz gaben
0,1380 H_2O, diese enthalten 0,0153 H = 6,2 %
0,3880 CO_2 „ 0,1060 C = 42,7 %
im Schiffchen blieben 0,0810 = 32,7 Ag
sodass für Sauerstoff bleiben 18,4 %

Analyse 2. 0,3120 Substanz gaben
0,1746 H_2O, diese enthalten 0,0194 H = 6,2 %
0,4873 CO_2, „ 0,1329 C = 42,6 %
im Schiffchen blieben 0,1010 = 32,3 % Ag,
so dass für Sauerstoff bleiben 18,9 %.

Zwei Silberbestimmungen durch Glühen im Porzellantiegel bestätigten obige Resultate.

1) 0,1530 Gr. hinterliessen 0,0496 = 32,4 % Ag
2) 0,1123 0,0361 = 32,1 % Ag.

Die Eigenschaften der Säure, ihr süsslicher Geruch, der unangenehm bittere Geschmack, ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihre Löslichkeit in Alkohol u. s. w. sind die für Aethylcamphersäure angegebenen;[1]) ich berechnete daher die procentische Zusammensetzung des äthylcamphersauren Silbers und fand, dass dieselbe mit der des vorliegenden Salzes genau übereinstimmt.

Ich habe nämlich

	gefunden				berechnet auf
	I.	II.	III.	IV.	$C_{10}H_{14}AgC_2H_5O_4$
H	6,2 %	6,2			5,7 %
C	42,7 %	42,6			42,9 %
Ag.	32,7 %	32,3	32,4	32,1	32,2 %
O	18,7 %	18,9			19,2 %

[1]) Loir. Ann. Chem. B. 37 Seite 196.
B. 38 Seite 483.

Die Aethylcamphersäure, welche ich erhalten habe, ist natürlich nicht ein directes Oxydationsproduct des Camphers, sie ist vielmehr durch gleichzeitige Einwirkung der in dem Gemenge von Camphersäure und Kaliumsulfat haften gebliebenen Schwefelsäure und des zur Extraction benützten Alkohols entstanden. Hätte ich den Niederschlag vor der Behandlung mit Weingeist gehörig mit Wasser ausgewaschen (wobei natürlich etwas Camphersäure verloren gegangen wäre), so würde ich ihre Bildung gänzlich vermieden haben. Die Aethylcamphersäure ist schon lange bekannt, wenn auch auf anderem Wege dargestellt, und ich würde mich gewiss nicht so darüber verbreitet haben, hätte mir nicht der Gegenstand sehr viel Arbeit gekostet, die ich Anderen ersparen möchte. Meine Ausbeute an Camphersäure betrug nicht ganz 25 % des angewandten Camphers.

Nun erst kam meine Hauptaufgabe, nämlich die Untersuchung der Aetherausschüttelung, die die anderen Oxydationsproducte, auch die Säure $C_6 H_{10} O_4$ enthalten musste.

Die schönen monoklinen Krystalle, welche ich oben schon erwähnt habe, waren nur Camphersäure, und zwar von ausserordentlicher Reinheit. Sie besassen einen Schmelzpunkt von 185° C. und eine mit der für $C_{10} H_{16} O_4$ berechneten fast ganz genau übereinstimmende Zusammensetzung.

0,1922 Gr. lieferten

$0{,}1389\ H_2 O = 0{,}0154\ H = 8{,}0\ \%\ H$

$0{,}4220\ CO_2 = 0{,}1151\ C = 59{,}8\ \%\ C$

es bleiben also 32,2 % O.

die berechneten Zahlen sind 8,0, 60,0, 32,0.

Da Barytwasser mit der Aetherausschüttelung eine Fällung erzeugte, so übersättigte ich jene mit Aetzbaryt. Ich filtrirte von dem entstandenen, übrigens sehr geringen Niederschlage ab und behandelte diesen mit Essigsäure; nur der kleinere Theil löste sich, der grössere blieb ungelöst zurück und erwies sich als oxalsaures Baryum. Dass Oxalsäure hier zugegen war, kann nicht befremden, da der Aether

natürlich Wasser aufgenommen hatte und wohl auch noch Spuren von Alkohol enthielt. Die essigsaure Lösung des Baryumsalzes dampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockne ein, wusch den Rückstand mit Wasser aus und setzte durch eine zur völligen Umsetzung unzureichende Menge Schwefelsäure (um ein schwefelsäurefreies Filtrat zu erhalten) die fragliche Säure in Freiheit. Das Filtrat dampfte ich ziemlich weit ein und stellte es in den Exsiccator, wo erst nach längerer Zeit aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehende weisse Flöckchen sich bildeten, deren Schmelzpunkt ich bei 116° fand. Es war **Camphoronsäure** (C_9 H_{12} O_5), was ich jedoch erst dann mit Sicherheit feststellen konnte, als ich bei Oxydation der Camphersäure dasselbe Product in etwas grösserer Quantität erhielt. Das Genauere darüber folgt weiter unten.

Das Filtrat von den unlöslichen Baryumsalzen (der Oxalsäure und Camphoronsäure) ward durch Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt befreit und die weingelbe Flüssigkeit sodann auf dem Wasserbade eingedampft, nachdem sie bei langem Verweilen über Schwefelsäure keine Spur von Krystallen abgesetzt hatte. Als die Lösung schon ziemlich concentrirt war, schied sich ein weisses krystallinisches Pulver aus. Ich brachte dasselbe auf's Filter und dampfte die klare Flüssigkeit weiter ein, wobei eine neue Ausscheidung erfolgte. Ich filtrirte wieder und fuhr mit dem Filtriren und Eindampfen so lange fort, als die Lösung überhaupt noch durch's Filter lief. Das ausgeschiedene Baryumsalz löste ich nun zur weiteren Reinigung in kaltem Wasser und dampfte die Lösung so weit ein, bis es sich wieder ausschied. So gereinigt besass es eine rein weisse Farbe. Ich trocknete es bei 105° C. und machte zwei Analysen, die sehr genaue Uebereinstimmung zeigten.

Analyse 1. 0,2410 Baryumsalz gaben

0,0651 H_2 O = 0,0723 H

0,1863 freie CO_2 = 0,0508 C

im Schiffchen blieben 0,1680 Ba CO_3,

diese enthalten 0,1168 Ba und 0,0102 C.

0,2410 Baryumsalz enthielt somit

0,0072 H = 3,0 % H

0,0508 + 0,0102 = 0,0610 C = 25,3 % C

0,1168 Ba = 48,5 % Ba

und 23,2 % O

Analyse 2. 0,2678 Baryumsalz gaben

0,0723 H_2O = 0,0080 H

0,2060 freie CO_2 = 0,0562 C

im Schiffchen blieben 0,1880 Ba CO_3,

diese enthalten 0,1307 Ba und 0,0114 C.

0,2678 Baryumsalz enthielten also

0,0080 H = 2,9 % H

0,0562 + 0,0114 = 0,0676 C = 25,1 % C

0,1307 Ba = 48,8 % Ba

und 23,2 % O.

Bei einer besonderen Baryumbestimmung gaben 0,1423 Substanz 0,0991 Ba CO_3, diese enthalten 0,0690 Ba, das Salz also 48,4 % Ba.

Die hier gefundene Zusammensetzung stimmt überein mit der des adipinsauren Baryums $C_6 H_8 Ba O_4$.

Die Resultate sind zusammengestellt diese:

Ich habe

	gefunden			berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6 H_8 Ba O_4$
H	3,0 %	2,9		2,8 %
C	25,3 %	25,1		25,6 %
Ba	48,5 %	48,8	48,4	48,8 %
O	23,2 %	23,2		22,8 %

Aus dem Baryumsalze stellte ich zunächst die freie Säure dar, indem ich dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure umsetzte. Die Säure trocknete im Exsiccator allmählig zu einer gummiartigen, dünnen, durchsichtigen Schicht ein, die kaum eine Spur von krystallinischer Structur zeigte. Den Schmelzpunkt fand ich bei 135° C., also niedriger, als den der Adipinsäure.

Ich stellte jetzt das Ammonsalz der Säure dar, sowohl durch Eindampfen mit Ammoniak auf dem Wasserbade, wie auch durch Eintrocknen im Chlorcalciumexsiccator. In beiden Fällen erhielt ich nicht die für adipinsaures Ammon characteristischen Krystalle, sondern eine der freien Säure ähnliche hellgelbe Masse von schwach saurer Reaction, die ich sogleich zur Darstellung des Silbersalzes benützte. Dieses verschaffte mir durch seine amorphe Beschaffenheit vollends Gewissheit darüber, dass nicht Adipinsäure, sondern nur ein Isomeres derselben vorliegen musste.

Das Silbersalz, erhalten durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitratlösung, ist ein weisser Niederschlag, der auch unter dem Mikroskop keine Spur von Krystalien erkennen lässt. Von dem getrockneten Salze machte ich zwei Silberbestimmungen und zwei Elementaranalysen, welche das schon Gefundene bestätigten.

Silberbestimmungen:

1) 0,1342 Substanz gaben 0,0800 Ag = 59,6 % Ag
2) 0,0998 Substanz gaben 0,0595 Ag = 59,6 % Ag

Elementaranalysen:

1) 0,1980 Substanz lieferten
0,0477 H_2O = 0,0053 H = 2,7 % H
0,1437 CO_2 = 0,0382 C = 19,8 % C
im Schiffchen fanden sich 0,1182 Ag = 59,7 % Ag
für Sauerstoff bleiben also 17,8 %.

2) 0,1575 Substanz lieferten
0,0340 H_2O = 0,0038 H = 2,4 % H
0,1132 CO_2 = 0,0309 C = 19,6 % C
im Schiffchen blieben 0,0948 Ag = 60,2 % Ag
also Sauerstoff 17,8 %.

Ich habe also

	gefunden				berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_6H_8Ag_2O_4$
H			2,7	2,4	2,2 %
C			19,8	19,6	20,0 %
Ag	59,6 %	59,6	59,7	60,2	60,0 %
O			17,8	17,8	17,8 %

Dass **eine Säure von der procentischen Zusammensetzung der Adipinsäure** bei Oxydation des Camphers entstanden ist, ist über allen Zweifel erhaben, eben so sicher möchte ich behaupten, dass die Säure von jener verschieden ist. Ob ihr die Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_4$ oder $C_9 H_{14} O_6$ zukommt, ob sie also zwei- oder dreibasisch ist, darüber kann ich vorläufig nicht einmal eine Vermuthung aussprechen. Zu den berichteten Untersuchungen hatte ich das wenige Material, welches mir zur Verfügung stand, verbraucht, und konnte daher in dieser Richtung nicht weiter arbeiten. Die Angaben Kachler's[1]) über die von ihm aufgefundene und Hydrooxycamphoronsäure genannte Säure weichen ziemlich ab von dem, was ich soeben berichtet habe; sie soll schön krystallisiren, einen höheren Schmelzpunkt besitzen und ein krystallisirtes Ammoniumsalz bilden. Hingegen ist als ein Oxydationsproduct der Camphansäure durch Chromsäure[2]) eine Säure erhalten worden, welche mit der von mir gefundenen in ihren Eigenschaften völlig übereinstimmt.

Es heisst in der erwähnten Arbeit etwa folgendermassen:

„Bei Oxydation der Camphansäure durch Chromsäure entsteht ausser Kohlensäure und Essigsäure eine bei 135 bis 140° C. schmelzende Säure, die ein weisses, schwer lösliches amorfes Silbersalz mit den der Formel $C_6 H_8 Ag_2 O_4$ entsprechenden Procentgehalten liefert. Das Baryumsalz ist ein beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung als ein weisses Krystallpulver ausfallendes Salz, ähnlich das Calciumsalz. Das Ammonsalz ist nur als eine gummiartige, deutlich sauer reagirende Masse zu erhalten und dadurch von adipinsaurem Ammon gänzlich verschieden."

Ob nun die hier beschriebene Säure, wie auch die von mir bei Oxydation des Camphers mit Kaliumpermanganat erhaltene identisch ist mit der von Kachler Hydrooxy-

---

[1]) Ann. d. Pharmacie 1878 Bd. 191 pag. 143 ff.

[1]) Ueber Camphansäure von E. v. Rudzinski-Rudno, im Laboratorium d. Prof. Wislicenus in Würzburg 1879, pag. 19 ff.

camphoronsäure genannten Verbindung, muss ich vorläufig noch dahingestellt sein lassen.

Das Baryumsalz gab ebenso wie das der Hydrooxycamphoronsäure mit einer Lösung normalen Kupferacetats einen blaugrünen schleimigen Niederschlag. Ich benützte diese Eigenschaft, um die Säure nebst der noch immer in dem Gemenge enthaltenen Camphersäure, die auch ein unlösliches Kupfersalz bildet, vollends abzuscheiden.

Ich zerlegte den Niederschlag unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff, versetzte das Filtrat, da es sich noch baryumhaltig erwies, mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelte die organischen Säuren mit Aether aus.

Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt ich eine Krystallmasse, die ich in heissem Wasser löste und partiell krystallisiren liess. Dabei bekam ich zwar sehr schöne monokline Krystalle, die aber nichts Anderes waren als Camphersäure. Sie schmolzen bei 182° C. und die Elementaranalyse gab mir die für Camphersäure berechneten Zahlen. Der Kohlenstoffgehalt war übrigens ein wenig zu niedrig (1,2 %), was wohl auf eine Verunreinigung durch die Säure $C_6 H_{10} O_4$ hindeutete. Nachdem nun alle Camphersäure auskrystallisirt war, blieb eine ganz geringe Quantität von jener als gummiähnliche Masse übrig, die aber, wie die Analyse des Silbersalzes erwies, noch nicht ganz rein war. Beim Eindampfen des kupferhaltigen Filtrats nach Ausfällung der Camphersäure und der Säure $C_6 H_{10} O_4$ erhielt ich noch eine Ausscheidung, die ich aber nicht einer näheren Untersuchung unterzog; ich glaube, dass es nur dasselbe Gemenge wie der erste Niederschlag gewesen ist. Ich filtrirte davon ab und concentrirte die Flüssigkeit so lange, bis gar keine Trübung mehr eintrat.

Nun ging ich daran, die noch in dem Filtrat enthaltenen Säuren zu gewinnen. Ich fällte also aus der zum Kochen erhitzten, zuvor stark verdünnten Flüssigkeit das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus, sodann den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure und dampfte das Filtrat zur Entfernung der vom Kupferacetat herrührenden Essigsäure so

lange mit Wasser ein, bis der Geruch nach dieser verschwunden war. Den Rückstand schüttelte ich mit Aether aus, wusch die ätherische Lösung mehrfach mit Wasser und destillirte den Aether ab. Es hinterblieb ein sehr saurer, gelblich gefärbter Syrup, der bei langem Stehen eine Anzahl kleiner Kryställchen absetzte. Beim Zusatz von Silberlösung zu der mit Ammoniak neutralisirten Säure entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der in der freien Säure, wie auch in Ammoniak und in überschüssiger Silberlösung wieder in Lösung ging. Auch in Wasser war das Salz in ganz bemerkenswerther Menge löslich.

Ich stellte mir von der Säure erster Darstellung drei verschiedene Fällungen her, wusch dieselben gut mit Wasser aus und trocknete sie. Die davon gemachten Elementaranalysen stimmten so gut mit einander überein, dass ich schon jetzt annehmen konnte, es mit dem Silbersalze einer einzigen Säure zu thun zu haben, nicht mit einem Gemenge mehrerer, eine Vermuthung, die bestätigt wurde durch die Analyse des Silbersalzes von der Säure zweiter Darstellung und zur völligen Gewissheit wurde, als auch die Säure dritter Darstellung ein Silbersalz von genau derselben Zusammensetzung lieferte.

Wäre es ein Gemenge gewesen, so würden doch, da die Oxydation jedesmal unter anderen Bedingungen geschehen war, die Quantitätsverhältnisse derselben und damit die Zusammensetzung des Silbersalzes gewechselt haben; da dies letztere nun eben nicht der Fall war, so konnte ich gewiss sein, dass nur eine Säure vorlag.

Die Resultate der Elementaranalysen waren folgende:

Erste Darstellung.

1) 0,1831 Substanz lieferten

0,0494 H_2O,	diese enthalten	0,0055 H =	3,0 % H
0,1565 CO_2,	„	0,0427 C =	23,3 % C
		0,1007 Ag =	55,0 % Ag
	für Sauerstoff bleiben also		18,7 %

2) 0,2630 Substanz lieferten

0,0710 H_2O,	diese enthalten	0,0079 H =	3,0 % H
0,2256 CO_2	„	0,0615 C =	23,4 % C
		0,1449 Ag =	55,1 % Ag
		also	18,5 % O

3) 0,1489 Substanz lieferten

0,0402 H_2O,	diese enthalten	0,0045 H =	3,0 % H
0,1271 CO_2	„	0,0347 C =	23,3 % C
		0,0816 Ag =	54,8 % Ag
		also	18,9 % O

Zweite Darstellung.

4) 0,2250 Substanz gaben

0,0578 H_2O,	diese enthalten	0,0064 H =	2,9 % H
0,1957 CO_2	„	0,0534 C =	23,8 % C
		0,1235 Ag =	54,9 % Ag
		also	18,4 % O.

Dritte Darstellung.

5) 0,1611 Substanz gaben

0,0466 H_2O,	diese enthalten	0,0044 H =	2,7 % H
0,1390 CO_2	„	0,0380 C =	23,6 % C
		0,0879 Ag =	54,6 % Ag
		also	19,1 % O.

Die einfachste Formel, die ich für die angegebene procentische Zusammensetzung fand, ist $C_{12}\ H_{17}\ Ag_3\ O_7$, so dass **die Säure** die Formel $\mathbf{C_{12}\ H_{20}\ O_7}$ hat und dreibasisch ist.

Ich habe nämlich folgende Zahlen

	gefunden					berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{12}\ H_{17}\ Ag_3\ O_7$
H	3,0	3,0	3,0	2,9	2,7	2,8 %
C	23,3	23,4	23,3	23,8	23,6	24,1 %
Ag	55,0	55,1	54,8	54,9	54,6	54,3 %
O	18,7	18,5	18,9	18,4	19,1	18,8 %

Die empirische Formel steht in einfacher Beziehung zu der Formel $C_6\ H_{10}\ O_4$, sie ist nämlich 2 ($C_6\ H_{10}\ O_4$) minus 1 O. In welcher Beziehung die Säure aber zum Campher steht, darüber vermag ich vorläufig keinen Aufschluss

zu geben; möglicher Weise aber trägt sie wesentlich zur Aufklärung der Constitution der Campherverbindungen bei, da sie eben ein Zwischenglied zwischen Campher und der Säure C_6 H_{10} O_4 bildet. Ich will im Weiteren berichten, was ich für Derivate der Säure dargestellt und untersucht habe.

Silbersalz.

Das Meiste hierüber habe ich bereits berichtet. Es ist ein weisser, amorpher, etwas lichtempfindlicher Niederschlag. Wegen seiner grossen Löslichkeit im Ueberschuss der Fällungsmittel und weil ich doch nicht unbeschränkte Mengen der Säure zur Verfügung hatte, verfuhr ich bei seiner Darstellung so, dass ich etwas Säure mit Ammoniak ungefähr neutralisirte, concentrirte Silberlösung zusetzte, den Niederschlag auf's Filter brachte und nun probirte, ob im Filtrate auf Zusatz von Säure oder von Ammoniak oder endlich von Silberlösung eine weitere Fällung erfolgte. War der Niederschlag nicht rein weiss, so setzte ich etwas Säure zu, da die dunkle Färbung von Silberoxyd herrührte. Das Salz nahm nach einiger Zeit, selbst im Dunklen, eine schwach gelbliche Färbung an.

Bleisalz.

Durch Zusatz von Bleizuckerlösung zu dem Ammonsalze oder von Bleiessig zu freier Säure entstand ein weisser amorpher Niederschlag, der sich in überschüssiger Bleizuckerlösung, wie auch in Bleiessig und der Säure wieder auflöste. Ich bestimmte den Bleigehalt auf verschiedene Weise, erstens durch Auflösen des Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von viel Alkohol, und zweitens, indem ich das Salz im Porzellantiegel vorsichtig verkohlte und einige Zeit an der Luft glühte. Es hinterblieb hierbei ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches ich mehrere Male mit verdünnter Salpetersäure eindampfte, um es vollständig in Bleinitrat umzuwandeln. Dann setzte ich einige Tropfen concentrirte

Schwefelsäure hinzu, verjagte den Ueberschuss davon und die frei gewordene Salpetersäure im Luftbade, glühte und wog.

Analyse 1. 0,2833 Substanz gaben bei Bestimmung nach der ersten Methode 0,2465 Pb SO_4, diese enthalten 0,1684 Pb. Das Salz hatte demnach einen Bleigehalt von 59,5 %.

Analyse 2. 0,3431 Substanz gaben bei gleicher Bestimmungsweise 0,2999 Pb SO_4, diese enthalten 0,2049 Pb. Das Salz enthielt also 59,7 % Pb.

Analyse 3. 0,1534 Substanz gaben nach dem zweiten Verfahren 0,1351 Pb SO_4, diese enthalten 0,0923 Pb., folglich enthielt das Salz 60,2 % Pb.

Der gefundene Bleigehalt entspricht dem eines basischen Salzes von der Formel $C_{12}\ H_{16}\ Pb_2\ O_7$.

Ich habe nämlich

gefunden			berechnet für
1.	2.	3.	$C_{12}\ H_{16}\ Pb_2\ O_7$
Pb 59,5 %	59,7	60,2	60,3 % Pb

Es sind also vier Wasserstoffatome in der Säure $C_{12}\ H_{20}\ O_7$ durch Blei substituirt, möglicher Weise ist daher die Säure vierwerthig und hat die aufgelöste Formel

$$C_9\ H_{16}\ OH\ \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH. \end{matrix}$$

Ich versuchte auch noch ein normales Bleisalz darzustellen, indem ich zu einem Ueberschuss der Säure Bleiessig tropfenweise nur so lange hinzufügte, bis ein bleibender Niederschlag entstanden war. Dabei reagirte die Flüssigkeit aber noch deutlich sauer, d. h. es war zwar noch freie Säure vorhanden, doch genügte ihre Menge nicht, um den Niederschlag wieder aufzulösen. Es waren damit die Bedingungen erfüllt, unter denen ein normales Salz aller Wahrscheinlichkeit nach entstehen musste. Der Niederschlag unterschied sich schon durch seine gelbliche Färbung von dem anderen, der rein weiss aussah, auch löste er sich bedeutend leichter im Wasser, als jener. Die Analyse (nach der zweiten Methode ausgeführt) gab folgendes Resultat:

0,1020 Substanz lieferten 0,0796 Pb SO_4. Diese enthalten 0,0544 Pb, was einem Procentgehalt des Salzes von 53,4 entspricht. Der der Formel $(C_{12}\ H_{17}\ O_7)_2\ Pb_3$ entsprechende Bleigehalt beträgt 53,2 %.

Es ist also in der That ein normales Salz entstanden.

Aethyläther.

Ich wollte zur Darstellung des Aethyläthers das Silbersalz der Säure mit Aethyljodid in eine Röhre einschmelzen und erhitzen. Aber schon bei gewöhnlicher Temperatur fand eine heftige Reaction statt. Ich fügte daher zu dem Silbersalze in einem Kölbchen einen Ueberschuss von Aethyljodid, destillirte den Ueberschuss aus dem Wasserbade ab und zog den Rückstand mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben erhielt ich einen jodfreien, bräunlich gefärbten flüssigen Rückstand von sehr angenehmem, starkem, ätherischem Geruche. Die Flüssigkeit zersetzte sich vollständig beim Versuche, sie zu destilliren. In Wasser war das Product unlöslich, sein specifisches Gewicht betrug wenig über 1. Zum Zweck der Analyse wusch ich es gut mit Wasser aus und entwässerte es dann mit Chlorcalcium (in ätherischer Lösung).

Analyse 1. 0,2253 Substanz gaben

0,1710 $H_2\ 0$, diese enthalten 0,0190 H = 8,4 % H
0,4909 CO_2 „ 0,1339 C = 59,5 % C,
es bleiben also 32,1 % O

Analyse 2. 0,1830 Substanz gaben

0,1482 $H_2\ 0$, diese enthalten 0,0165 H = 9,0 % H
0,4000 CO_2 „ 0,1091 C = 59,6 % C
also bleiben 31,4 % O

Ich habe demnach

	gefunden		berechnet für
	1	2	$C_{12}\ H_{17}\ (C_2\ H_5)_3\ O_7$
H.	8,4 %	9,0 %	8,9 %
C.	59,5 %	59,6 %	60,0 %
O.	32,1 %	31,4 %	31,1 %

d. h. es ist ein neutraler Aether entstanden nach folgender Gleichung:

$$C_{12}\ H_{17}\ Ag_3\ O_7 + 3\ C_2\ H_5\ J = C_{12}\ H_{17}\ (C_2\ H_5)_3\ O_7 + 3\ Ag\ J.$$

Freie Säure.

Das Rohproduct war ein bräunlich gefärbter, stark saurer Syrup, der eine grosse Menge mechanisch beigemengten Wassers enthielt. Nach langer Zeit setzten sich eine Anzahl kleiner Krystalle daraus ab, die unter dem Mikroskop als rhombische Täfelchen oder niedrige Pyramiden, zum Theil gruppenweis zusammengelagert, erschienen. Die wasserfreie Säure, erhalten durch längeres mässiges Erwärmen des Rohproductes im Trockenschranke oder durch Entwässern der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Verjagen des Aethers ist eine gelbe, ziemlich feste, gummiähnliche Substanz, die schöne, grünlich-blaue Fluorescenz besitzt. Die reine, aus ihrem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure ist dagegen fast völlig farblos.

Die Analyse des entwässerten Rohproductes ergab folgendes Resultat:

0,3001 Substanz gaben

0,1756 H_2O = 0,0195 H = 6,5 % H

0,5757 CO_2 = 0,1570 C = 52,3 % C

so dass für Sauerstoff bleiben 41,2 %

Die Analyse der reinen, aus dem Silbersalz dargestellten Säure gab ein noch besseres Resultat, nämlich:

0,2111 Substanz lieferten

0,1444 H_2O = 0,0160 H = 7,6 % H

0,4026 CO_2 = 0,1098 C = 52,0 % C

es bleiben also für Sauerstoff 40,4 %.

Die für die Formel $C_{12}H_{20}O_7$ berechneten Procentzahlen sind:

7,2 % H 52,2 % C und 40,6 % O,

mit denen namentlich die zuletzt gefundenen sehr genau übereinstimmen.

Ammonsalz.

Durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Eindampfen oder Eintrocknen im Chlorcalciumexsiccator erhielt ich anfangs nur eine amorphe, durchscheinende Masse, die

aber bei längerem Stehen an der (mit Wasserdämpfen erfüllten) Luft ein weisses, schwer zu beschreibendes Aussehen annahm. Es entstanden undurchsichtige, lockere Flöckchen von weicher, schmieriger Consistenz, die mir zu einer Analyse nicht wohl geeignet schienen. Ich kann daher über die Zusammensetzung des Salzes noch nichts angeben.

Versuch, die Benzoylverbindung der Säure darzustellen.

Die Existenz eines Bleisalzes von der Formel $C_{12} H_{16} Pb_2 O_7$ führte mich auf die Vermuthung, dass die Säure eine alkoholische Hydroxylgruppe enthalte. Um mich hierüber zu vergewissern, untersuchte ich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Säure. Es musste dann der Wasserstoff einer vorhandenen alkoholischen Hydroxylgruppe durch $C_6 H_5 CO$ substituirt werden und mit dem Cl in Verbindung als Chlorwasserstoff austreten. Ich wandte zunächst die Säure im exsiccatortrockenen Zustande an. Etwa 2 Gramm schmolz ich mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in eine Glasröhre ein und erwärmte im Wasserbade. Sofort zeigte sich Gasentwickelung, die Masse nahm eine dunkelbraune Färbung an und erstarrte beim Abkühlen deutlich krystallinisch. Beim Oeffnen der Röhre war ein starker Druck nach aussen wahrzunehmen, der von dem entstandenen Chlorwasserstoff herrührte. Ich löste das Product in Benzol auf, krystallisirte aus Benzol und zuletzt aus Alkohol um und trocknete die Krystalle auf Fliesspapier. Die weissen Krystallblättchen, die ich so erhalten hatte, verriethen schon durch ihr Aussehen, ihren Geruch und den bei 121° C. liegenden Schmelzpunkt, dass sie nur aus Benzoësäure bestanden. Die Elementaranalyse bestätigte dies.

Ich glaubte nun, dass die Entstehung von Benzoësäure auf einen Wassergehalt des angewandten Materials zurückzuführen sei, und wiederholte daher meinen Versuch mit einer Probe, die ich 48 Stunden lang bei etwa 96° C. getrocknet hatte und auch mit einer durch Chlorcalcium ent-

wässerten Quantität. Aber trotz alledem geschah die Reaction ganz in der oben beschriebenen Weise. Ich erhielt wieder einen Krystallbrei, krystallisirte aber diesmal nicht erst noch einmal um, sondern machte sofort die Analyse von einer zwischen Filtrirpapier gut abgepressten Portion, weil ich glaubte, dass die erst entstandene Benzoylverbindung sich möglicher Weise in Berührung mit Alkohol oder mit den Wasserdämpfen der Luft zersetzt habe, und dass also die Benzoësäure ein secundäres Product sei. Aber auch hier erhielt ich die für Benzoësäure berechneten Zahlen ziemlich genau.

Die Entstehung der Benzoësäure erklärte ich mir so, dass bei Gegenwart des Benzoylchlorids unter erhöhtem Druck und bei höherer Temperatur eine Anhydridbildung der Säure stattgefunden habe und dass das abgespaltene Wasser zersetzend auf das Benzoylchlorid eingewirkt habe.

Um mich aber zu überzeugen, ob nicht doch auch eine Benzoylverbindung der Säure C_{12} H_{20} O_7 entstanden sei, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, von welchen ich nur den einen anführen will, der mich zu einem Resultate führte. Ich kochte nämlich das braune Reactionsproduct mit Wasser und bemerkte dabei, dass es sich nicht vollständig löste. Die Benzoësäure ist in heissem Wasser nicht gerade schwer löslich, ausserdem schwamm der unlösliche Theil in fettähnlichen Tropfen auf dem Wasser; Benzoësäure war es also allem Anscheine nach nicht, und das Anhydrid der Säure C_{12} H_{20} O_7 würde doch in Berührung mit Wasser wahrscheinlich mit grösster Leichtigkeit wieder in die Säure übergeführt worden und in Lösung gegangen sein. Da aber die unlösliche Substanz sich bei längerem Kochen doch wieder zersetzte, so konnte ich durch siedendes Wasser keine Trennung bewirken, ich verfuhr vielmehr so: Ich schüttelte das Gemenge mit warmem Wasser, um Salzsäure, die Säure C_{12} H_{20} O_7 und einen Theil der Benzoësäure fortzuschaffen. Das Ungelöste sättigte ich mit Ammoniak und fällte mit Silberlösung. Es entstand natürlich ein dicker, weisser Niederschlag, der, wenn er nur aus benzoësaurem Silber

bestanden hätte, in Alkohol sich hätte vollkommen auflösen müssen. Ich wusch ihn daher sehr lange mit starkem Alkohol in einem Kölbchen, zuletzt auf dem Filter aus, wobei aber ein immerhin bemerkenswerther Theil ungelöst blieb. Nachdem ich denselben getrocknet hatte, machte ich eine Elementaranalyse.

0,2000 Substanz gaben
0,0468 H_2O, diese enthalten 0,0052 H = 2,6 % H
0,2259 CO_2, „ 0,0616 C = 30,8 % C.
im Schiffchen blieben 0,0950 = 47,5 % Ag
also bleiben 19,1 % O

Ein geringer Gehalt des Niederschlags an Chlorsilber, den ich vorher bestimmt hatte, ist bei diesen Zahlen schon in Rechnung gebracht.

Die zweite Analyse gab fast genau dasselbe Resultat.

Mit den gefundenen Zahlen stimmen freilich die für die Verbindung $C_9\ H_{16}\ C_6\ H_5\ CO\ O\ (COO\ Ag)_3$ nicht genau überein, diese sind nämlich 3,0 % H, 32,5 % C, 46,2 % Ag; aber wenn man erwägt, dass eben so gut wie etwas Salzsäure auch etwas von der Säure $C_{12}\ H_{20}\ O_7$ bei der Behandlung mit warmem Wasser zurückgeblieben sein kann, so kann wohl der um 1,7 % zu niedrige Kohlenstoff- und der um 1,3 % zu hohe Silbergehalt nicht gerade befremden, und ich glaube ziemlich bestimmt die Entstehung einer Benzoylverbindung annehmen zu dürfen. Die Säure würde demnach vierwerthig und dreibasisch sein und folgende aufgelöste Formel besitzen:

$$C_9\ H_{16}\ OH \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH. \end{matrix}$$

Ich habe also, um die Resultate meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Campher noch einmal kurz zusammen zu fassen, folgende Oxydationsproducte erhalten:

a. Flüchtige.

1. Kohlensäure, in grosser Menge.
2. Höhere Fettsäuren mit einem Kohlenstoffgehalt von C_6 bis C_{10} im Molekül.
3. Buttersäure in ganz geringer Menge.
4. Essigsäure.

b. Nicht flüchtige.

1. Oxalsäure, sehr viel.
2. Camphersäure, auch in erheblicher Quantität.
3. Camphoronsäure, in kaum nachweisbaren Spuren.
4. Ein Isomeres der Adipinsäure.
5. Eine vierwerthige, dreibasische Säure $C_{12}\ H_{20}\ O_7$, die ich einer genaueren Untersuchung unterzogen habe.

Die meisten der hier genannten Verbindungen scheinen erst aus Camphersäure entstanden zu sein, wie aus folgenden kurzen Mittheilungen ersichtlich.

Ich prüfte nämlich auch noch die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Camphersäure. Im Allgemeinen verfuhr ich wie oben, doch wandte ich keine Kalilauge an, da diese die Einwirkung verzögerte; auch durfte ich nur sehr mässig erwärmen, weil eine lebhafte Kohlensäureentwicklung eintrat und bei stärkerem Erhitzen sogar ein Theil des Kolbeninhaltes durch das Kühlrohr herausgeschleudert wurde.

Nachdem ich auf 60 Gramm Camphersäure etwas mehr als 100 Gramm Kaliumpermanganat verbraucht hatte, ging ich an die Verarbeitung der Producte in derselben Weise wie beim Campher, nur dass ich diesmal zur Sättigung des Kali nicht Schwefelsäure, sondern Phosphorsäure anwandte.

Von flüchtigen Säuren waren dieselben entstanden wie aus Campher.

Von nicht flüchtigen Producten war nur Camphoronsäure in etwas bemerkbarer, wenn auch immer noch sehr geringer Menge gebildet worden.

Ich erhielt und reinigte das unlösliche Baryumsalz wie oben und bestimmte seinen Baryumgehalt, der dem des camphoronsauren Baryums entsprach.

1. 0,1831 bei 108° C getrockneter Substanz lieferten 0,1337 $BaCO_3$, diese enthalten 0,0930 Ba, mithin enthielt das Salz 50,8 % Ba.

2. 0,2000 Substanz lieferten 0,1458 $BaCO_3$, diese enthalten 0,1014 Ba., mithin enthielt das Salz 50,7 % Ba.

Ich habe also

gefunden		berechnet für
1.	2.	$(C_9 H_9 O_5)_2 Ba_3$
50,8 %	50,7 %	51,0 % Ba.

Die Säure setzte ich durch Schwefelsäure in Freiheit. Ich dampfte die wässrige Lösung ziemlich weit ein und setzte sie dann in den Exsiccator, wo erst nach längerer Zeit eine Ausscheidung mikroskopischer zu kugligen Aggregaten vereinigter Kryställchen erfolgte.

Ich trocknete diese auf Fliesspapier und setzte eine abgewogene Menge davon im Trockenschranke einige Zeit (bis zur Gewichtsconstanz) einer Temperatur von 112° C aus. Dann wog ich wieder und bemerkte eine beträchtliche Gewichtsabnahme, wie vorauszusehen war, indem Camphoronsäure aus Wasser mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt, welches sie bei 110° verliert.

Die theoretische Gewichtsabnahme würde 8,2 % betragen, ich habe sie etwas höher, nämlich 8,8 % gefunden.

0,3011 Substanz nahmen um 0,0265 ab, d. h. um 8,8 %.

Zur Verbrennung brachte ich etwas von der Säure in's gewogene Schiffchen und setzte dasselbe einer Temperatur von 116° C. aus, wobei die Säure schmolz und ihr Krystallwasser vollständig verlieren musste.

Analyse 1. 0,1412 Substanz lieferten

0,0819 H_2O, diese enthalten 0,0091 H = 6,4 % H

0,2770 CO_2 „ 0,0755 C = 53,5 % C

für Sauerstoff bleiben also 40,1 %

Analyse 2. 0,1180 Substanz lieferten
0,0693 H_2O, diese enthalten 0,0077 H = 6,5 % H
0,2325 CO_2, „ 0,0634 C = 53,7 % C
für Sauerstoff bleiben also 39,8 %

Ich habe also

	gefunden		berechnet für
	1.	2.	$C_9 H_{12} O_5$
H	6,4 %	6,5	6,0 %
C	53,5 %	53,7	54,0 %
O	40,1 %	39,8	40,0 %

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure lag bei 115° C.

Aus den angeführten Thatsachen folgt wohl die Identität der Säure mit Camphoronsäure mit absoluter Sicherheit. Ausser Camphoronsäure waren nur sehr kleine Mengen nicht flüchtiger Oxydationsproducte entstanden. Von Oxalsäure liessen sich merkwürdiger Weise nicht einmal Spuren nachweisen. Die Säure $C_6 H_{10} O_4$ habe ich auch nicht aufgefunden, aber von der Säure, welche ich unter den Oxydationsproducten des Camphers zuletzt beschrieben habe, war eine kleine Quantität entstanden.

Leider reichte bisher meine Zeit nicht aus, Verhältnisse aufzusuchen, unter denen eine mässigere Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Camphersäure stattfindet, so dass nicht, wie es hier der Fall war, der bei weitem grösste Theil zu Kohlensäure verbrannt wird.

Die vorstehenden Untersuchungen habe ich im chemischen Laboratorium des pharmaceutischen Instituts hiesiger Universität ausgeführt, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Poleck und dessen Assistenten, Herrn Dr. Grosser.

Für die vielfachen Rathschläge, die mir bei meiner Arbeit sowohl von Herrn Professor Poleck, wie auch von seinem ersten Assistenten, Herrn Dr. Giessmann, zu Theil wurden, sage ich diesen Herren hiermit meinen wärmsten Dank.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Täuber, ward am 18. Mai 1861 zu Dorfbach, Kreis Waldenburg in Schlesien, als Sohn des damaligen Kattun-Fabrikanten Ernst Täuber und dessen Ehefrau Johanna geb. Sachse, geboren. Ich besuchte bis zu meinem achten Lebensjahre die Elementarschule meines Geburtsortes. Im Sommer 1869 siedelte ich mit meinen Eltern nach Reichenbach in Schlesien über. Nachdem ich auch dort noch ein Jahr die Elementarschule besucht, trat ich im Herbste 1870 in die dortige König Wilhelms-Schule (Realschule I. Ordnung) ein. Nach acht- und einhalbjährigem Besuch dieser Anstalt ward ich zu Ostern 1879 mit dem Zeugniss der Reife entlassen und studirte von da an Naturwissenschaften, insbesondere Chemie, auf den Universitäten Breslau, Heidelberg und Marburg.

Ich hörte im Laufe von sieben Semestern folgende Herren Professoren und Docenten:

In Breslau: Dorn, Galle, von Lasaulx, Löwig, Meyer, Poleck, Weber.

In Heidelberg: Bernthsen, Bunsen, Cantor.

In Marburg: Dunker, Zincke.

Practisch habe ich gearbeitet: Drei Semester im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau, unter Leitung des Herrn Professor Poleck, ein Semester im chemischen Laboratorium der Universität Marburg, unter Leitung des Herrn Professor Zincke, zwei Semester im mineralogischen Museum zu Breslau, unter Leitung des

Herrn Geh. Bergrath Römer, ein Semester im mineralogischen Institut zu Marburg, unter Leitung des Herrn Geh. Bergrath Dunker. Ausserdem nahm ich in Breslau ein Semester lang an den Uebungen im physikalischen Beobachten und Experimentiren theil unter Leitung der Herren Professoren Meyer und Dorn und des Herrn Dr. Auerbach, und endlich betheiligte ich mich in Heidelberg an den botanischen Uebungen und Excursionen des Herrn Dr. Askenasy.

Seit dem ersten April d. J. bin ich am hiesigen thierchemischen Institut unter Direction des Herrn Professor Weiske als Assistent thätig.

Ich sage an dieser Stelle allen meinen hochverehrten Herren Lehrern den ehrerbietigsten Dank.

Thesen.

1. Bei Phosphorsäurebestimmungen nach der Molybdänmethode darf man zum Auswaschen des Niederschlags von phosphormolybdänsaurem Ammonium ohne jeden Nachtheil eine Lösung von Ammoniumnitrat statt Molybdänflüssigkeit anwenden, wodurch diese für die Landwirthschaft so ausserordentlich wichtigen Analysen sich bedeutend billiger stellen, als nach dem gewöhnlichen Verfahren.
2. Dem Ausdrucke: „Zwei oder mehrere chemisch identische Verbindungen sind physikalisch isomer“ liegt keine klare Vorstellung zu Grunde.
3. Die Affinitäten der Atome mehrwerthiger Elemente sind nicht immer gleichwerthig.
4. Agronomische Bodenkarten können immer nur möglichst specielle geologische Karten sein.